

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 08050367 A

(43) Date of publication of application: 20.02.96

(51) Int. Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/087

(21) Application number: 07130603

(71) Applicant: CANON INC

(22) Date of filing: 29.05.95

(72) Inventor: INABA KOJI

(30) Priority: 02.06.94 JP 06142228

CHIBA TATSUHIKO  
NAKAMURA TATSUYA  
ISHIYAMA TAKAO

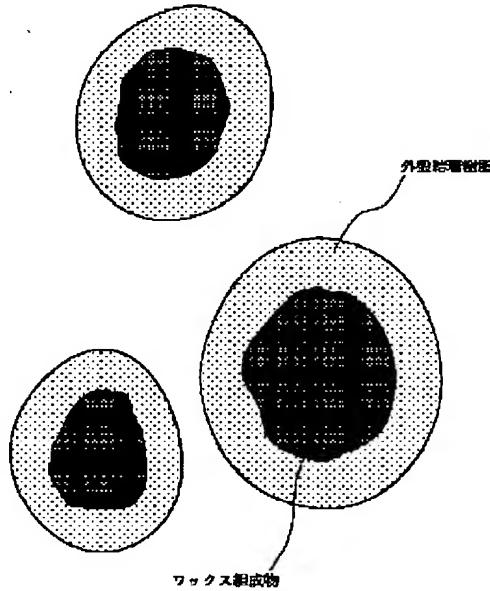
(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC  
CHARGE IMAGE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a toner excellent in fixability and anti-offsetting property and ensuring superior transparency of an image fixed on an OHP film.

CONSTITUTION: This toner contains at least a binding resin, a colorant and a wax compsn. having a peak in the mol.wt. range of 350-850 and a peak in the mol.wt. range of 900-4,000 in its mol.wt. distribution measured by gel permeation chromatography. The wax compsn. contains ester wax having wt. average mol.wt. of 350-4,000 and number average mol.wt. of 200-4,000.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-50367

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08			
	9/087			
			G 0 3 G 9/08	3 6 5 3 2 1 3 8 4
				審査請求 未請求 請求項の数26 O L (全30頁)

(21)出願番号 特願平7-130603  
(22)出願日 平成7年(1995)5月29日  
(31)優先権主張番号 特願平6-142228  
(32)優先日 平6(1994)6月2日  
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72)発明者 稲葉 功二  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
(72)発明者 千葉 建彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
(72)発明者 中村 達哉  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内  
(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

最終頁に続く

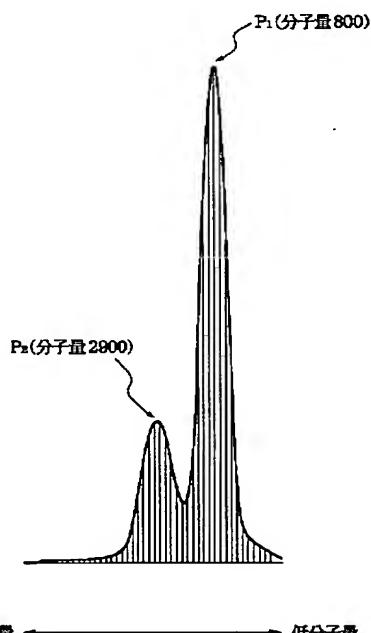
(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、定着性及び耐オフセット性に優れ、OHPフィルムにおける定着画像の透明性に優れている静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックス組成物を含有している静電荷像現像用トナーであり、該ワックス組成物は、GPCの分子量分布において、分子量350～850の範囲に極大値を有し、且つ分子量900～4000の範囲に極大値を有し、ワックス組成物は、重量平均分子量(Mw)が350～4,000であり、数平均分子量が200～4,000であるエステルワックスを有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

ワックス組成物No.1のGPCクロマトグラム



(2)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックス組成物を含有している静電荷像現像用トナーであり、該ワックス組成物は、GPCの分子量分布において、分子量350～850の範囲に極大値を有し且つ分子量900～4,000の範囲に極大値を有し、ワックス組成物は、重量平均分子量( $M_w$ )が350～4,000であり、数平均分子量が200～4,000であるエステルワックスを有していることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該ワックス組成物は、分子量400～800の範囲に極大値を有し、分子量950～3,000の範囲に極大値を有している請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ワックス組成物は、重量平均分子量が350～850の低分子量ワックスと重量平均分子量が950～4,000の高分子量ワックスとを有している請求項1又は請求項2に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該ワックス組成物は、重量平均分子量が400～800の低分子量ワックスと重量平均分子量が950～3,000の高分子量ワックスとを有している請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 低分子量ワックスは、エステルワックスである請求項3又は請求項4に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 高分子量ワックスは、官能基を有しても良い炭化水素系ワックスである請求項3乃至5のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 炭化水素系ワックスは、数平均分子量( $M_n$ )が550～1,200である請求項3乃至6のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 炭化水素系ワックスは、数平均分子量( $M_n$ )が600～1,000である請求項6又は7に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 エステルワックスは、融点30～120℃を有する請求項1乃至8のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 エステルワックスは、融点50～100℃を有する請求項9に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 エステルワックスは、溶解度パラメタ値7.5～10.5を有する請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 エステルワックスは、130℃における溶融粘度が1～300cpsである請求項1乃至11のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 エステルワックスは、130℃における溶融粘度が3～50cpsである請求項1乃至12のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 エステルワックスは、ビッカース硬度が0.3～5.0である請求項1乃至13のいずれかに

2

記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項15】 エステルワックスは、ビッカース硬度が0.5～3.0である請求項14に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項16】 ワックス組成物は、エステルワックスと官能基を有しても良い炭化水素系ワックスとを含有し、該エステルワックスと官能基を有しても良い炭化水素系ワックスとが5：95乃至95：5の重量比で混合されている請求項1乃至15のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項17】 エステルワックスと官能基を有しても良い炭化水素系ワックスとが10：90乃至90：10の重量比で混合されている請求項16に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項18】 官能基を有しても良い炭化水素系ワックスは、長鎖直鎖状炭化水素ワックス、グラフトワックス及び長鎖アルキルアルコールワックスから選択されるワックスである請求項6乃至17のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

20 【請求項19】 ワックス組成物は、結着樹脂100重量部当り1～40重量部含有されている請求項1乃至18のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項20】 ワックス組成物は、結着樹脂100重量部当り2～30重量部含有されている請求項19に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項21】 ワックス組成物は、結着樹脂に内包されている請求項1乃至20のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

30 【請求項22】 トナーは、重量性単量体、着色剤、ワックス組成物及び重合開始剤を少なくとも含有する単量体組成物から直接的に生成されたトナー粒子を有し、ワックス組成物は、結着樹脂で内包化されている請求項1乃至21のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項23】 結着樹脂は、数平均分子量が3,000～1,000,000である請求項1乃至請求項22のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

40 【請求項24】 トナーは、非磁性シアントナーや、非磁性イエローカラートナー又は非磁性マゼンタカラートナーである請求項1乃至23のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項25】 トナーは、非磁性ブラックトナーである請求項1乃至23のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項26】 トナーは、磁性トナーである請求項1乃至23のいずれかに記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等により形成されたトナー像を加熱加圧定着法により転写材に良好に定着し得る静電荷像現像用トナーに関する

る。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法で知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて直接的あるいは間接的手段を用い、紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物又はプリントを得るものである。そして感光体上に転写せず残ったトナーは必要により種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】さらに、一般的なフルカラー画像を形成する方法について説明すると、感光体を一次帯電器によって均一に帯電し、原稿のマゼンタ画像信号にて変調されたレーザー光により画像露光を行い、感光体に静電荷像を形成し、マゼンタトナーを保有するマゼンタ現像器により該静電荷像の現像を行い、マゼンタトナー画像を形成する。次に搬送されてきた転写材に転写帯電器によって感光体上のマゼンタトナー画像を直接的あるいは中間転写体を介して転写する。

【0004】静電荷像の現像を行った後の感光体は、除電用帯電器により除電し、クリーニング手段によってクリーニングを行った後、再び一次帯電器によって帯電し、同様にシアントナー画像の形成及び前記のマゼンタトナー画像を転写した転写材へのシアントナー画像の転写を行い、さらにイエロー色、ブラック色と順次現像を行って、4色のトナー画像を転写材に転写する。該4色のトナー画像を有する転写材を定着手段により熱及び圧力の作用で定着することによりフルカラー画像を形成する。

【0005】近年このような画像形成装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピュータの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0006】このような装置は、レーザービームプリンターに代表される分野以外にも、普通紙ファックスへも応用されつつある。

【0007】そのため、小型化、軽量化、高速化、高画質化、高信頼性が厳しく追及されてきている。さらに機械は種々の点でシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければすぐれた画像形成が成り立たなくなっている。近年多様な複写のニーズに伴い、カラー複写に対する需要も急増している。オリジナルカラー画像をより忠実に複写するため、更に一層の高画質、高解像度等が望まれている。

これらの観点より、カラー画像形成方法に使用されるトナーは、熱を印加した際の溶融性及び混色性が良いことが必要であり、軟化点が低く、且つ溶融粘度の低いシャープメント性が要求される。

【0008】シャープメント性のトナーを使用することにより、複写物の色再現範囲を広め、原稿像に忠実なカラーコピーを得ることができる。

【0009】しかしながらこのようないいシャープメント性の高いカラートナーは、一般に定着ローラーとの親和性が高く、定着時に定着ローラーにオフセットし易い傾向にある。

【0010】特にカラー画像形成装置における定着装置の場合、転写材上にマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー、ブラックトナーと複数層のトナー層が形成されるため、トナー層厚の増大からオフセットが発生しやすい傾向にある。

【0011】定着ローラー表面にトナーを付着させないために、ローラー表面をトナーに対して離型性の優れた材料（シリコーンゴムや弗素系樹脂など）で形成し、さ

らにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコーンオイル、フッ素オイルの如き離型性の高い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要なため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。このオイル塗布は、定着ローラーを構成している層間のはく離を起こし結果的に定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまと。トナー像が定着される転写材としては、一般に各種紙類、コーティング紙、プラスチックフィルム等が用いられる。中でもプレゼンテーション用としてオーバーヘッドプロジェクターを利用するトランスペアレンシーフィルム（OHPフィルム画像）の必要性が増している。特にOHPフィルムにおいては紙と異なり、オイル吸収能力が低いため定着後のOHPフィルム表面にオイルが多量に存在する。シリコーンオイルは熱により蒸発し、画像形成装置内を汚染したり、回収オイルの処理の問題もある。シリコーンオイルの供給装置を用いないで、かわりにトナー粒子中から加熱加圧定着時にオフセット防止液体を供給しようという考え方

から、トナー粒子中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンの如き離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような離型剤を加えると、感光体へのフィルミングや、キャリアや現像スリーブの如きトナー担持体の表面を汚染しやすく、画像が劣化しやすい。現在、画像劣化を発生させない程度に少量の離型剤をトナー粒子中に添加し、若干の離型性オイルを定着ローラに供給し、オフセットしたトナーを巻き取り式のウェブの如き部材を用いた装置又は

クリーニングバットを用いてクリーニングすることが行

われている。

【0012】しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが好ましい。

【0013】フルカラー画像の分野においては、トナー粒子に含まれる離型剤の高結晶化や離型剤と結着樹脂との屈折率の差の原因のため定着後のOHPフィルムの画像の透明性やヘイズが落ちてしまうという問題が生じやすい。

【0014】トナー粒子中に離型剤としてワックスを含有させることは特公昭52-3304号公報、特公昭52-3305号公報、特開昭57-52574号公報に提案されている。

【0015】さらに、特開平3-50559号公報、特開平2-79860号公報、特開平1-109359号公報、特開昭62-14166号公報、特開昭61-273554号公報、特開昭61-94062号公報、特開昭61-138259号公報、特開昭60-252361号公報、特開昭60-252360号公報、特開昭60-217366号公報にトナーにワックス類を含有させることが提案されている。

【0016】ワックス類は、トナーの低温時や高温時の耐オフセット性の向上や、低温時の定着性の向上のために用いられているが反面、トナーの耐ブロッキング性を低下させたり、複写機内の昇温によって現像性が低下したり、長期にトナーを放置した場合にワックスがトナー粒子表面にマイブレーキングして現像性が低下しやすい。

【0017】高温オフセットや現像性は優れているが低温定着性が劣っていたり、低温オフセットや低温定着性には優れているが、耐ブロッキング性にやや劣り、機内昇温で現像性が低下しやすかった。さらに、低温時と高温時の耐オフセット性が両立できなかったり、OHPフィルム画像の透明性が低くかった。

【0018】特にOHPフィルム画像の透明性に関しては、ワックス自身の結晶化を抑制するために、結晶化剤をワックスに添加することが特開平4-149559号公報、特開平4-107467号公報に提案されている。さらに、バインダーとの相溶性が良好で、バインダーより溶融粘度が低い物質をバインダー中に添加することにより、定着後のトナー層の表面を平滑化することが提案されている。

【0019】比較的透明性が良好で且つ低温定着性を有する離型剤の1つとしてモンタン系ワックスがある。

【0020】

【外1】



〔式中、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は炭素数28~32個の炭化水素基を示し、nは整数を示す〕で示される分子量約800

のモンタン系ワックスを使用することが特開平1-185660号公報、特開平1-185661号公報、特開平1-185662号公報、特開平1-185663号公報、特開平1-238672号公報に提案されている。

【0021】しかしながら、これらは、OHPフィルム画像の透明性やヘイズ（疊価）の点から改良すべき点を有している。

【0022】

10 【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0023】本発明の目的は、低温定着性及び耐オフセット性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0024】本発明の目的は、多量のオイルを塗布することなく、またはオイルを全く塗布すること無く転写材へ良好に加熱加圧定着し得る静電荷像現像用トナーを提供することにある。

20 【0025】本発明の目的は、透明性に優れた高品位フルカラーOHPフィルム画像を形成し得るカラートナーを提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックス組成物を含有している静電荷像現像用トナーであり、該ワックス組成物は、GPCの分子量分布において、分子量350~850の範囲に極大値を有し且つ分子量900~4,000の範囲に極大値を有し、ワックス組成物は、重量平均分子量(Mw)が350~4,000であり、数平均分子量が200~4,000であるエステルワックスを有していることを特徴とする静電荷像現像用トナーに関する。

30 【0027】本発明のトナーにおいて、トナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させ、OHPフィルムにおけるカラー画像の良好な透明性を得るために、トナー粒子内に重量平均分子量(Mw)が350~4,000であり、数平均分子量が200~4,000であるエステルワックスを有し且つGPCの分子量分布において、分子量350~850の範囲に極大値を有し且つ分子量900~4,000の範囲に極大値を有するワックス組成物を配合している。エステルワックス、その他のワックス及びワックス組成物の平均分子量及び分子量分布はGPCにより次の条件で測定される。

40 【0028】(GPC測定条件) 装置：GPC-150C (ウォーターズ社)

カラム：GMH-HT 30 cm 2連 (東ソー社製)

温度：135°C

溶媒：o-ジクロロベンゼン (0.1% アイソノール添加)

流速 : 1. 0 ml/min

試料 : 0. 15%の試料を 0. 4 ml 注入

【0029】以上の条件で分子量約 200 ~ 約 5 万の範囲を測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用し、さらに、Mark-Houwink 粘度式から導き出される換算式でポリエチレン換算することによって算出される。

【0030】本発明に使用されるワックス組成物は、良好な低温定着性を発現させるため、結着樹脂と適度な親和性を有し疎水性が高く、さらに低融点を有し、低結晶性のものが好ましい。

【0031】さらに、ワックス組成物を調製するためには、低分子量ワックスと高分子量ワックスとをブレンドして、ワックス組成物の分子量分布にピークが少なくとも 2 つ以上存在させることによって結晶性を抑制でき、透明性を向上させることができる。

【0032】ブレンドする方法としては、ブレンドするワックスの融点以上においてメディア式分散機（ボールミル、サンドミル、アトライター、アベックスミル、コボールミル、ハンディミル等）を用いて溶融ブレンドする方法、ワックスを溶剤に溶解して後に溶剤を除去してブレンドする方法、ブレンドするワックスを重合性单量体に溶解し、メディア式分散機等にてブレンドすることも可能である。このとき、顔料、荷電制御剤等を添加しても良い。

【0033】低分子量ワックスは、重量平均分子量が 350 ~ 850（より好ましくは、400 ~ 800）であることが好ましく、高分子量ワックスは重量平均分子量が 900 ~ 4,000（より好ましくは 950 ~ 3,000）であることがトナーの低温定着性及び耐オフセット性を向上させる上で良い。

【0034】ワックス組成物は、GPC の分子量分布において、分子量 400 ~ 800 の範囲に極大値を有し且つ分子量 950 ~ 3,000 の範囲に極大値を有することがより好ましい。分子量 800 と分子量 2,900 に極大値を有するワックス組成物の GPC クロマトグラムの一例を図 1 に示す。

【0035】ワックス組成物を構成するエステルワックスは、ASTM D 3418-8 に準じて測定される吸熱曲線における主体極大ピーク値の温度（以下「融点」と称す）が 30 ~ 120°C であることが好ましく、より好ましくは 50 ~ 100°C が特に好ましい。融点が 30°C より低い場合はトナーの耐ブロッキング性、多数枚の複写時でのスリーブ汚染抑制・感光体の汚染防止性が低下しやすい。融点が 120°C を越える場合は、粉碎法によるトナーの製法においてはバインダー樹脂との均一混合に過大なエネルギーが必要になり、他方重合法によるトナーの製法においても高沸点溶剤の利用や高压下での耐圧反応容器が必要になり装置がきわめて複雑になり好

ましくない。

【0036】ASTM D 3418-8 に準ずる測定には、例えばパーキンエルマー社製 DSC-7 を用い行う。装置検出部の温度補正是インジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 10°C/min. で測定を行う。

【0037】溶解度パラメーター (SP) 値は、原子団の加成性を利用して Fedors の方法 [Polym. Eng. Sci., 14 (2) 147 (1974)] を用いて算出する方法が挙げられる。

【0038】本発明に使用されるエステルワックスの SP 値は、7.5 ~ 10.5 の範囲であることが好ましい。SP 値が 7.5 未満の値を示すエステルワックスは、用いるバインダー樹脂との相溶性が乏しく結果的にバインダー樹脂中への良好な分散が得られにくく、多数枚複写時においてエステルワックスの現像スリーブへの付着が生じやすく、トナーの帶電量が変化しやすくなる。更に地カブリ、トナー補給時の濃度変動等も起こしやすい。SP 値が 10.5 を越えるエステルワックスを用いる場合には、トナーを長期保存した際トナー同士のブロッキングが発生しやすい。更にバインダー樹脂との相溶性が良すぎるため定着時において定着部材とトナー・バインダー樹脂層間に十分な離型性層が形成しにくく、オフセット現象を起こしやすい。

【0039】本発明に使用されるエステルワックスの溶融粘度は、HAAKE 社製 VP-500 にてコーンプレート型ローター (PK-1) を用い 130°C にて測定する方法が挙げられる。130°C に於ける溶融粘度は 1 ~ 300 cps であることが好ましく、更に好ましくは 3 ~ 50 cps を有するエステルワックスが特に好ましい。1 cps より低い溶融粘度を有する場合は、非磁性一成分現像方式でブレード等によりスリーブにトナー層を薄層コーティングする際、機械的なズリ力によりスリーブ汚染を招きやすい。二成分現像方法に於いてもキャリヤーとトナーを用いて現像する際に於いてトナーとキャリヤー間のズリ力によりトナーにダメージを生じやすく、外添剤の埋没、トナー破碎等が生じやすい。300 cps を越える溶融粘度を有する場合には、重合方法を用いてトナーを製造する際、重合性单量体混合物の粘度が高すぎ、均一な粒径を有する微小粒径のトナーを得ることが容易でなく、粒度分布の広いトナーとなりやすい。

【0040】エステルワックスの硬度測定は、例えば島津ダイナミック超微小硬度計 (DUH-200) を用いる測定法が挙げられる。測定条件は、ピッカース圧子を用い 0.5 g 荷重下で 9.67 mg/秒の負荷速度にて 10 μm 変位させた後、1.5 秒保持させサンプル上に付いた打痕を解析することによりピッカース硬度を求め

る。サンプルは直径20mmの金型を用い予め溶融したサンプルを5mm厚の円柱状に成型して用いる。エステルワックスの硬度は0.3~5.0の範囲が好ましく、更に好ましいビッカース硬度は0.5~3.0が特に有効である。

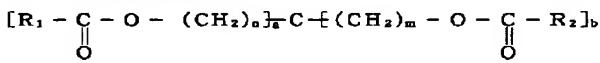
**【0041】** ビッカース硬度0.3より低いエスチルワックスを含有したトナーは、多数枚複写に於いて複写機のクリーニング部位で破碎されやすく、ドラム表面上にトナー融着を起こしやすく結果的に画像上に黒筋が発生しやすい。さらに、画像サンプルを多重枚重ねて保存した際、裏面にトナーが転写し所謂裏写りが発生しやすく好ましくない。ビッカース硬度が5.0を越えるエスチルワックスを含有したトナーは、加熱定着時に用いる定着器に必要以上の加圧力を必要とし、定着器に必要以上の強度設計が必要となり好ましくない。通常加圧力の定着器を用いたなら耐オフセット性が低下しやすく好ましくない。

**【0042】** エスチルワックスを構成する好ましいエスチル化合物としては、以下の化合物が挙げられる。

**【0043】**

**【外2】**

エスチル化合物A



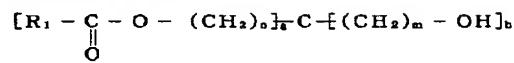
[式中 a 及び b は 0 ~ 4 の整数であり、 a + b は 4 であり、 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は炭素数が 1 ~ 4 0 近の整数を有する有機基であり、 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> との炭素数の差が 3 以上であり、 m 及び n は 0 ~ 2 5 近の整数であり、 m と n が同時に 0 になることはない。]

に 0 になることはない。]

**【0044】**

**【外3】**

エスチル化合物B

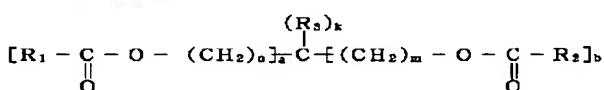


[式中、 a は 0 ~ 4 の整数であり、 b は 1 ~ 4 の整数であり、 a + b は 4 であり、 R<sub>1</sub> は炭素数が 1 ~ 4 0 近の整数を有する有機基であり、 m 及び n は 0 ~ 2 5 近の整数であり、 m と n が同時に 0 になることはない。]

**【0045】**

**【外4】**

エスチル化合物C



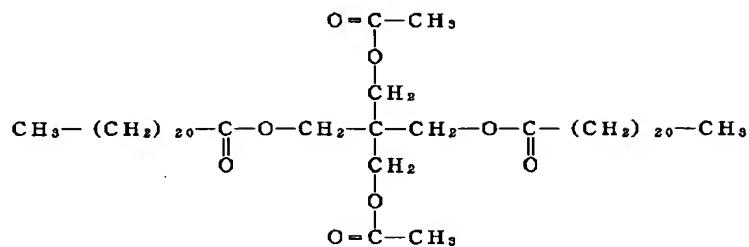
[式中、 a 及び b は 0 ~ 3 の整数であり、 a + b は 1 ~ 3 であり、 R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は炭素数が 1 ~ 4 0 近の整数を有する有機基であり、 R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> との炭素数の差が 3 以上であり、 R<sub>3</sub> は水素原子又は炭素数が 1 以上の有機基であり（但し、 a + b が 2 のとき、 R<sub>3</sub> のどちらか一方は、炭素数が 1 以上の有機基である）、 k は 1 ~ 3 の整数であり、 m 及び n は 0 ~ 2 5 の整数であり、 m と n が同時に 0 になることはない。]

具体的なエスチル化合物を以下に例示する。

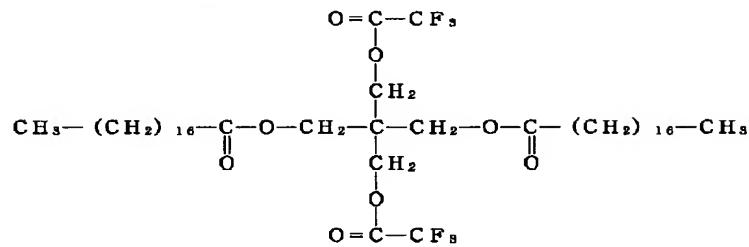
**【0046】**

**【外5】**

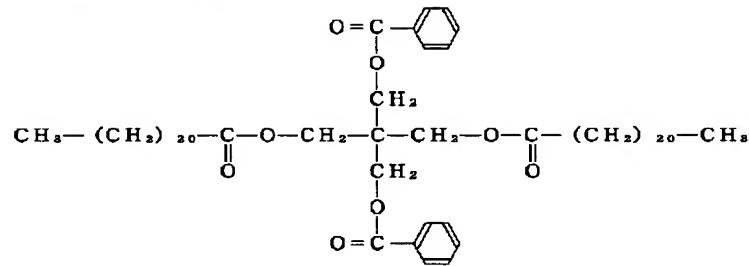
11  
エステル化合物No.1 (分子量 852)



エステル化合物No.2 (分子量 626)



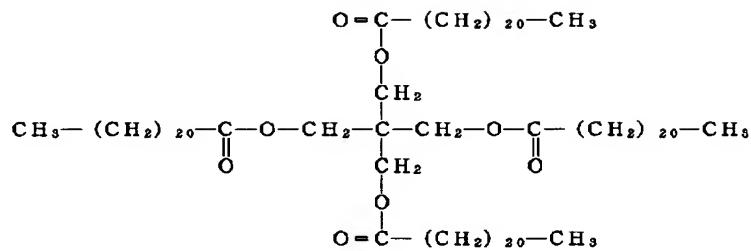
エステル化合物No.3 (分子量 972)



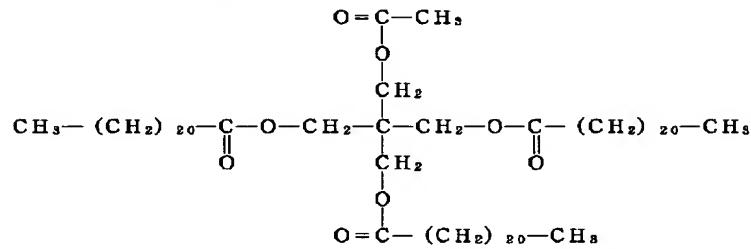
【0047】

【外6】

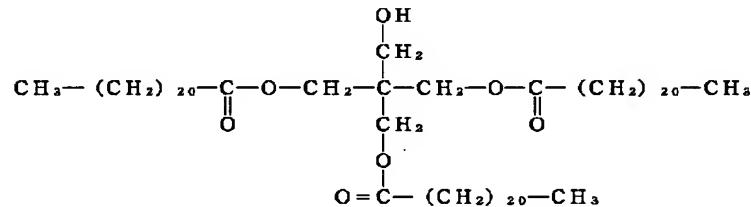
*13*  
エステル化合物No.4 (分子量 1424)



エステル化合物No.5 (分子量 1138)



エステル化合物No.6 (分子量 1096)



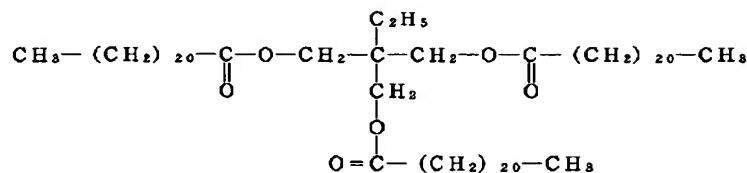
【0048】

30 【外7】

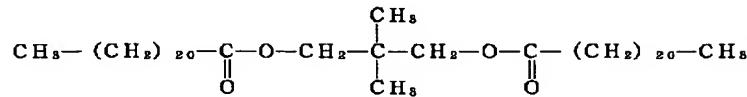
(9)

特開平8-50367

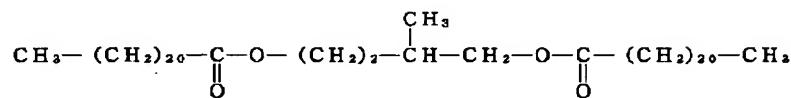
15  
エステル化合物No.7 (分子量 1094)



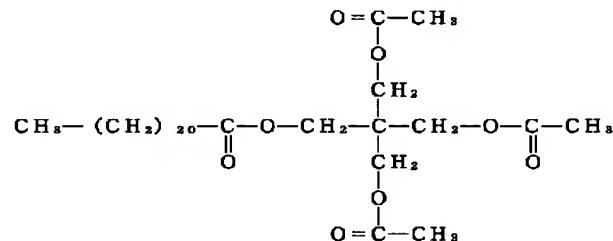
エステル化合物No.8 (分子量 736)



エステル化合物No.9 (分子量 722)



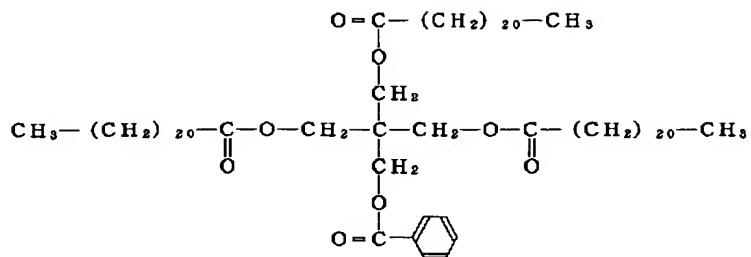
エステル化合物No.10 (分子量 566)



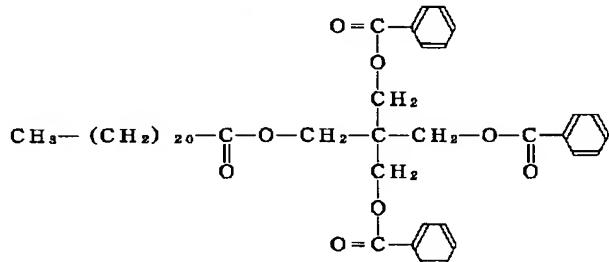
【0049】

【外8】

17  
エステル化合物No 1 1 (分子量 1211)



## エステル化合物No 1 2 (分子量 770)



## エステル化合物No 1 3 (分子量 536)



## エステル化合物No 1 4 (分子量 596)



【0050】

【外9】

## エステル化合物No 1 5 (分子量 648)



## エステル化合物No 1 6 (分子量 704)



【0051】本発明に用いられるエステルワックスの製\*

〔式中、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は有機基を示す〕

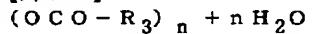
【0053】上記のエステル平衡反応を生成系に移行させるため、大過剰のアルコールを用いるか、水との共沸が可能な芳香族有機溶剤中にて Dean-Stark 水分離器を用いて反応を行うのが好ましい。酸ハロゲン化合物を用い芳香族有機溶剤中にて副生する酸の受容物として塩基を添加し、エステルを合成しても良い。

【0054】エステルワックスと組み合わせて使用されるワックスとしては、官能基を有しても良い炭化水素系ワ

\*造方法としては、例えば、酸化反応による合成法、カルボン酸及びその誘導体からの合成、マイケル付加反応に代表されるエステル基導入反応等が用いられる。本発明に用いられるエステルワックスの特に好ましい製造方法は、原料の多様性、反応の容易さから以下に示す。カルボン酸化合物とアルコール化合物からの脱水縮合反応を利用する方法又は酸ハロゲン化物とアルコール化合物からの反応が特に好ましい。

【0052】

【外10】



ツクスが挙げられる。

【0055】炭化水素系ワックスとしては、アルキレンを高圧下でラジカル重合あるいは低圧下でチーグラー触媒で重合した低分子量のアルキレンポリマー、高分子量のアルキレンポリマーを熱分解して得られるアルキレンポリマー、一酸化炭素及び水素からなる合成ガスからアーゲ法により得られる炭化水素の蒸留残分を水素添加して得られる合成炭化水素などから、特定の成分を抽出分

別した炭化水素系ワックスが好ましく用いられる。プレス発汗法、溶剤法、真空蒸留を利用した分別結晶方式により炭化水素系ワックスを分別しても良い。

【0056】母体としての炭化水素は、金属酸化物系触媒（多くは2種以上の多元系）を使用した、一酸化炭素と水素の反応によって合成されるもの、例えばジントール法、ヒドロコール法（流動触媒床を使用）、あるいはワックス状炭化水素が多く得られるアーゲ法（固定触媒床を使用）により得られる炭素数が数百ぐらいまでの炭化水素（最終的には、水素添加し目的物とする）や、エチレンなどのアルキレンをチーグラー触媒により重合した炭化水素が、分岐が少なくて小さく、飽和の長鎖直鎖状炭化水素であるので好ましい。アルキレンの重合によらない方法により合成された炭化水素ワックスがその構造や分別しやすい分子量分布であることから好ましいものである。炭化水素系ワックスは数平均分子量（Mn）が550～1200、好ましくは600～1000、重量平均分子量（Mw）が900～4000、好ましくは950～3000、Mw/Mnが3.4以下、好ましくは3.0以下である。分子量900～4000（好ましくは分子量950～3000）の領域にピークが存在することが好ましい。

【0057】官能基を有する炭化水素系ワックスとしては、グラフトワックス及び長鎖アルキルアルコールワックス等が挙げられる。

【0058】エステルワックスと炭化水素系ワックスとは、分子量350～850の範囲と、分子量900～4000の範囲とに極大値が発現するように混合することが好ましい。

【0059】通常、エステルワックスと炭化水素系ワックスは、5：95乃至95：5（より好ましくは、10：90乃至90：10）の重量比で混合するのが良い。

【0060】ワックス組成物は、結着樹脂100重量部に対して1～40重量部（好ましくは2～30重量部）配合するのが良い。

【0061】重合性単量体と着色剤及びワックス組成物を有する単量体組成物を重合せしめることにより、直接的にトナー粒子を得る重合法トナー製法においては、重合性単量体100重量部に対しワックス組成物を10～40重量部、より好ましくは15～30重量部使用するのが好ましい。したがって、重合法により生成されたトナーは、結着樹脂100重量部当り、ワックス組成物を10～40重量部（より好ましくは15～30重量部）含有するのが良い。

【0062】結着樹脂、着色剤及びワックス組成物を有する混合物を溶融混練後、冷却し粉碎後分級してトナー粒子を得る乾式トナー製法においては、結着樹脂100重量部に対しワックス組成物を1～10重量部、より好ましくは2～7重量部使用するのが好ましい。

【0063】重合法によるトナーの製造方法においては、ワックス組成物を図3に示す如く、トナー粒子内に良好に内包化できるので、耐ブロッキング特性を低下させることなく、トナー粒子内に多量のワックス組成物を含有することが可能である。

【0064】重合法トナー製法においては、通常ワックス組成物が、水系媒体中での重合方法ではトナー粒子内部に多量の離型剤を内包化させ易いため乾式トナー製法と比較し、一般に多量の離型剤を用いることが可能となり定着時のオフセット防止効果には、特に有効となる。

【0065】ワックス組成物の添加量が下限より少ないと、トナーはオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合、耐ブロッキング効果が低下し、耐オフセット効果にも悪影響を与えやすく、感光体への融着、スリーブへの融着を起こしやすい。重合法によりトナーを生成する場合には粒度分布の広いトナーが生成する傾向にある。

【0066】低熱容量で十分透明なOHPフィルム画像を得るためにトナー粒子中に含有せしめるワックス組成物の結晶性を低下せしめる方が良い。2次的効果として十分な透明性を付与せしめる為には、定着後でも溶解しなかった一部未溶解のトナー粒界が存在したりワックス組成物の結晶性が光の乱反射により、実効的な光の透過性を低下させ、効果的にヘイズ低下を招く場合がある。

【0067】光の乱反射の増加は、投影像の明度低下や色の鮮鋭度の低下につながる。特に、透過型オーバーヘッドプロジェクターを用いた場合には、反射型オーバーヘッドプロジェクターを用いる場合よりも更にこの弊害が増加する。

【0068】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂の使用が可能である。

【0069】例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体の単重合体；スチレン- $\alpha$ -クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エ

50 ポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テ

ルペングリセリン、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂などが使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂がある。

【0070】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸およびその置換体；塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類が挙げられる。これらのビニル単量体が単独もしくは2つ以上用いられる。

【0071】結着樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエンで20時間抽出を行った後、ロータリーエバボレーターで抽出液からトルエンを留去せしめ、更にエステルワックスは溶解するが結着樹脂は溶解し得ない有機溶剤(例えばクロロホルム等)を加え十分洗浄を行った後、テトラヒドロフラン(THF)に可溶した溶液をポア径が0.3μmの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150Cを用い、カラム構成は昭和電工製A-801、802、803、804、805、806、807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定する方法が挙げられる。

【0072】結着樹脂のTHF可溶分の数平均分子量は3,000~1,000,000が好ましい。

【0073】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、またそれらの混合樹脂でも良い。

【0074】結着樹脂の架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；3個以上のビニル基を有する化合物

が挙げられる。これらは、単独もしくは混合して用いられる。添加量としては、重合性单量体100重量部に対して0.001~10重量部が好ましい。

【0075】本発明においては、特にワックス組成物が結着樹脂で内包化されていることが好ましい。このために極性樹脂をトナー粒子に添加せしめることが有効である。本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、結着樹脂または单量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、結着樹脂を形成する单量体と過度の架橋反応が起き、混色性が低下するため好ましくない。

【0076】本発明に用いられる黒色着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0077】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチル化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191等が好適に用いられる。

【0078】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C.I.ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0079】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C.I.ピグメントブルー1、7、15、15：1、15、15：2、15：3、15：4、60、62、66等が特に好適に利用できる。

【0080】これらの着色剤は、単独または混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHPフィルム上の透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100重量部当り10~20重量部一般に用いられる。

【0081】黒色着色剤として磁性体を用いた場合に

は、他の着色剤と異なり、樹脂100重量部当り40～150重量部一般に用いられる。

【0082】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用知りうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねることもできる。本発明において、磁性トナー中に含まれる磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タンゲステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物が挙げられる。

【0083】本発明に用いられる磁性体は、より好ましくは、表面改質された磁性体が好ましく、重合法トナーに用いる場合には、重合阻害のない物質である表面改質剤により、疎水化処理を施したものであれば、どんなものでも良く、このような表面改質剤としては、例えばシリコンカップリング剤、チタンカップリング剤等を挙げることができる。

【0084】これらの磁性体は平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0085】磁性体は、10K エスルテッド印加での磁気特性が保磁力( $H_c$ ) $20\sim 300\text{ emu/g}$ 、飽和磁化( $\sigma_s$ ) $50\sim 200\text{ emu/g}$ 、残留磁化( $\sigma_r$ ) $2\sim 20\text{ emu/g}$ のものが好ましい。

【0086】トナーの摩擦帶電特性を安定化するために使用する荷電制御剤としては、無色でトナーの帶電スピードが速く且つ一定の帶電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において直接重合法を用いる場合には、重合阻害性が無く水系媒体中への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。具体的化合物としては、ネガ系制御剤としてサリチル酸、アルキルサリチル酸、ジアルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリーカスアレーン等が利用できる。ポジ系制御剤として四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。該荷電制御剤は樹脂100重量部に対し $0.5\sim 10$ 重量部が好ましい。しかしながら、本発明において荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合には、キャリアとの摩擦帶電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帶電を積極的に利用することでトナー粒子中に必ずしも荷電制御剤を含む必要はない。

【0087】トナーの添加剤としては、トナー粒子中に、あるいはトナー粒子に外添した時の耐久性の点か

ら、トナー粒子の体積平均径の $1/5$ 以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0088】流動性付与剤としては、金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど)カーボンブラック、フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

10 【0089】研磨剤としては、金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)、窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)、金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)が挙げられる。

【0090】滑剤としては、フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)などが挙げられる。

20 【0091】荷電制御性粒子としては、金属酸化物(酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど)・カーボンブラックなどが挙げられる。

【0092】これら添加剤は、トナー粒子100重量部に対し $0.1\sim 10$ 重量部が用いられ、好ましくは $0.1\sim 5$ 重量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

30 【0093】高画質化のため、微小な潜像ドットを忠実に現像するために、コールターカウンターにより測定された重量平均径が $3\text{ }\mu\text{m}\sim 8\text{ }\mu\text{m}$ で個数変動係数が35%以下のトナーが好ましい。重量平均径が $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満のトナーは、転写効率が低く、感光体や中間転写体上に転写残トナーが多く発生し、カブリ転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。トナーの重量平均径が $8\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合には、解像度やドット再現性が低下し、また各部材への融着が起きやすく、トナーの個数変動係数が35%を超えると更にその傾向が強まる。

【0094】粉碎法トナーの製造法は結着樹脂、ワックス組成物、着色剤としての顔料、又は染料、磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤等を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることが出来る。

【0095】さらに必要に応じて所望の添加剤とトナーとをヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合して、本発明の静電荷像現像用トナーを得ることができる。

50 【0096】さらに他のトナーの製造方法として、特公

昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空気中に霧化し球状トナーを得る方法や特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法等を用いたトナーを製造することが可能である。

【0097】粉碎法を用いてトナー粒子を製造する方法においては、トナーの形状を制御することが困難であり、また溶融スプレー製造法においては、広い粒度分布を有するものが生成しやすく、更に製造時において特に溶融工程での過大のエネルギーを消費するためエネルギー利用効率の点からも好ましくない。

【0098】分散重合方法においては、得られるトナーは極めてシャープな粒度分布を示すが、使用する材料の選択幅が狭いことや有機溶剤を使用するため発生する廃溶剤の処理や製造工程での有機溶剤の引火性に関する点から、製造装置が複雑で煩雑化しやすい問題を有している。ソープフリー重合に代表される乳化重合方法は、トナーの粒度分布が比較的揃うため有効であるが、使用した乳化剤や開始剤末端がトナー粒子表面に存在し時に環境特性を悪化させやすい。

【0099】本発明に用いるトナーの製造方法は、比較的トナーの形状を均一にコントロールでき、容易にシャープな粒度分布が得られ、且つ $3 \sim 8 \mu\text{m}$ の小粒径の微粒子トナーが容易に得られる懸濁重合方法が特に好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法も本発明に好適に利用することができる。このとき、吸着せしめる単量体中に、極性を有する化合物を分散あるいは溶解させて使用することも可能である。本発明のトナー製造方法として懸濁重合を利用する場合には、以下の如き製造方法によって直接的にトナー粒子を製造することが可能である。単量体中にワックス組成物、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体組成物を、分散安定剤を含有する水系媒体中に通常の攪拌機またはホモミキサー、ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は $40^\circ\text{C}$ 以上、一般的には $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因となる未反応の重合性単量体、副性生物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一

部水系媒体を留去しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・ろ過により収集し、乾燥する。

【0100】重合法を用い直接トナーを得る時には、重合性単量体としては、スチレン；o(m-, p-)メチルスチレン、m(p-)エチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ステ

10 アリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。

【0101】本発明に於いて、図3に示す如きコアーシェル構造を形成せしめるためには、極性樹脂を併用することが好ましい。本発明に使用できる極性重合体及び極性共重合体を以下に例示する。

【0102】メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き含窒素単量体；アクリロニトリルの如きニトリル系単量体；塩化ビニルの如きハロゲン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸；不飽和二塩基酸、不飽和二塩基酸無水物；及びニトロ系単量体から選択される単量体の重合体もしくはスチレン又はスチレン系単量体との共重合体が挙げられる。さらにポリエステル及びエポキシ樹脂が挙げられる。より好ましいものとして、スチレンと

30 (メタ)アクリル酸の共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

【0103】重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクシルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4-4-t-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス-(t-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、過酸化水素などが挙げられる。これらは、単独で又

40 は混合して使用される。

【0104】重合開始剤は重合性単量体の100重量部に対し0.5~20重量部の添加量が好ましい。

【0105】また、本発明では分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては0.001~1.5重量部である。

【0106】本発明において、乳化重合、分散重合、懸濁重合、シード重合、ヘテロ凝集法を用いる重合法によって、トナーを製造する際に用いられる分散媒には、いずれか適当な安定剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、ポリアクリル酸及びその塩、デンプン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-e-u-メタクリル酸)共重合体やノニオン系或はイオン系界面活性剤が使用される。

【0107】乳化重合法及びヘテロ凝集法を用いる場合には、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤及びノニオン系界面活性剤が使用される。これらの安定剤は重合体単量体100重量部に対して0.2~3.0重量部を使用することが好ましい。

【0108】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有する分散粒子を得るために、分散媒体中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001~0.1重量%の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用できる。例えばデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペニタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0109】重合法トナーに用いられる着色剤としては、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、前記着色剤を好ましくは表面改質、たとえば重合阻害のない疎水化処理を施したほうが良い。特に染料系やカーボンブラックは、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料を表面処理する好ましい方法としては、これら染料の存在下に重

合性単量体をあらかじめ重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体組成物に添加する。カーボンブラックについては、上記染料と同様の処理のほか、カーボンブラックの表面官能基と反応する物質、たとえば、ポリオルガノシロキサンなどで処理を行っても良い。

【0110】更に好ましいトナーは図2に示す如く透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断層面測定方法でエステルワックスが核を形成し、外殻が結着樹脂で形成されているカプセル構造を有するトナーである。該トナー粒子の形態は、低い温度での定着性、トナーのプロッキング特性、耐久性を満足するのに好ましい。

【0111】ワックス組成物が内包化されない場合のトナーは、粉碎工程において特殊な凍結粉碎を利用しないと十分な微粉碎化ができず結果的に粒度分布の広いものしか得られず、場合によつては装置へのトナーの融着も発生し甚だ好ましくない。冷凍粉碎においては、装置への結露防止策のため装置が煩雑化したり、仮にトナーが吸湿した場合においてはトナーの製造時における作業性の低下を招き、時として乾燥工程を追加することも必要となり問題となる。ワックス組成物を内包化せしめる具体的方法としては、重合し結着樹脂となる各種単量体と、より水系媒体中での極性が高い少量の極性樹脂又は単量体を併用せしめることで、分極の大きなワックス組成物であっても外殻結着樹脂で被覆したコア-シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件例えはローターの周速・バス回数・搅拌羽根形状等の搅拌条件や容器形状又は、水溶液中の固形分濃度等を制御することにより、所定の本発明のトナーを得ることができる。

【0112】本発明においてトナーの断層面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナーを十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたミクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いたトナーの断層形態を測定する。本発明においては、用いるワックス組成物と外殻を構成する樹脂との結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。

【0113】本発明のトナーは、通常一成分系現像剤用トナー又は二成分系の現像剤用トナーとして使用できる。

【0114】一成分系現像方法として、磁性体をトナー粒子中に含有せしめた磁性トナーを、マグネットを内包している現像スリーブを利用し、磁性トナーを搬送及び帯電せしめる方法がある。磁性体を含有しない非磁性ト

ナーを用いる場合には塗布ブレード、塗布ローラ又はファーブラシを用い、現像スリーブ上で強制的に摩擦帶電しスリーブ上にトナーを付着せしめることで搬送せしめる方法がある。

【0115】一方、二成分系現像剤の場合には、本発明のトナーと共に、キャリアを用いる。使用されるキャリアとしては特に限定されるものではないが、主として、鉄、銅、亜鉛、ニッケル、コバルト、マンガン又はクロム元素を単独で生成した磁性キャリア、又は混合して生成した磁性フェライトキャリアが好ましい。飽和磁化、電気抵抗を広範囲にコントロールできる点からキャリア形状も重要である。例えば球状、扁平、不定形などを選択し、更にキャリア表面の微細構造（たとえば表面凹凸性）をもコントロールすることが好ましい。一般的には、上記無機酸化物を焼成、造粒することにより、あらかじめ、キャリアコア粒子を生成した後、樹脂にコーティングする方法が用いられている。キャリアのトナーへの負荷を軽減する意味合いから、無機酸化物と樹脂を混練後、粉碎、分級して低密度分散キャリアを得る方法や、直接無機酸化物とモノマーとの混練物を水系媒体中に懸濁重合せしめ真球状分散キャリアを得る重合キャリアを得る方法なども利用することが可能である。

【0116】キャリア粒子の表面を樹脂で被覆する被覆キャリアは、特に好ましい。その方法としては、樹脂を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて塗布しキャリアに付着せしめる方法、単に粉体で混合する方法等が適用できる。

【0117】キャリア粒子表面への固着物質としてはトナー材料により異なるが、例えばポリテトラフルオロエチレン、モノクロロトリフルオロエチレン重合体、ポリフッ化ビニリデン、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ニグロシン、アミノアクリレート樹脂、などを単独或は複数で用いるのが適当である。

【0118】上記固着物質の使用量は、一般には総量でキャリアに対し0.1～30重量%（好ましくは0.5～20重量%）が好ましい。

【0119】これらキャリアの平均粒径は10～100μm、好ましくは20～50μmを有することが好ましい。

【0120】例えば、Cu-Zn-Feの3元系のフェライト粒子の表面をフッ素系樹脂とスチレン系樹脂の如き樹脂の組み合わせ（例えばポリフッ化ビニリデンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂；ポリテトラフルオロエチレンとスチレン-メチルメタアクリレート樹脂、フッ素系共重合体とスチレン系共重合体；などを90：10～20：80、好ましくは70：30～30：70の比率）の混合物としたもので、0.01～5重量%、好ましくは0.1～1重量%コーティングし、250メッシュバス、400メッシュオンのキャリア粒子が

70重量%以上ある上記平均粒径を有するコートフェライトキャリアデアル。該フッ素系共重合体としてはフッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体（10：90～90：10）が例示され、スチレン系共重合体としてはスチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル（20：80～80：20）、スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシル-メタクリル酸メチル（20～60：5～30：10～50）が例示される。

【0121】上記コートフェライトキャリアは、本発明のトナーに対し好ましい摩擦帶電性が得られ、さらに電子写真特性を向上させる効果がある。

【0122】トナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2重量%～15重量%、好ましくは4重量%～13重量%にすると通常良好な結果が得られる。

【0123】磁性キャリアの磁性特性は以下のものが良い。磁気的に飽和させた後の1000エルステッドにおける磁化の強さ（σ<sub>1000</sub>）は30乃至300emu/cm<sup>3</sup>であることが好ましい。さらに高画質化を達成するために、好ましくは100乃至250emu/cm<sup>3</sup>であることがよい。300emu/cm<sup>3</sup>より大きい場合には、高画質なトナー画像が得られにくくなる。30emu/cm<sup>3</sup>未満であると、磁気的な拘束力も減少するためにキャリア付着を生じやすい。

【0124】トナーの定着性、耐オフセット性、混色領域及び透明性は、下記の如く評価する。

【0125】1) 定着性、耐オフセット性、混色領域について

トナーの未定着画像は市販の複写機によって作成する。

【0126】トナーが黒トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラー外添定着器によって、定着性及び耐オフセット性の評価をする。

【0127】さらにモノカラートナー又はフルカラー用トナーの場合には、オイル塗布機構のない熱ローラー外部定着器、又は、キヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500の定着器を用い、若干のオイルを均一に定着ローラーに塗布（例えば0.02g/A4サイズ）し、定着性、耐オフセット性、混色領域の評価をし、かつ、透明性評価のための定着画像を得る。

【0128】この時のローラー材質としては、上部ローラ、下部ローラ共にフッ素系樹脂又はゴムの表面層を有するものを使用する。

【0129】熱ローラ外部定着機として、ローラ直径が約60mmの上部ローラ及び下部ローラを有するものを使用し、定着条件としては、転写材が例えばSK紙（日本製紙社製）の場合にはニップ6.5mm、プロセススピード105mm/secとし、80℃から230℃の温度範囲内で5℃おきに温調をかけて行う。

【0130】転写材が例えばOHPシート（商品名CG3300、3M社製）の場合にはニップ6.5mm、ブ

ロセススピード  $25\text{ mm/sec}$  とし、温定  $150^\circ\text{C}$  で定着をおこなう。

【0131】定着性は定着画像（低温オフセットした画像も含む）を  $50\text{ g/cm}^2$  の荷重をかけシルボン上 [Lenz Cleaning Paper "dasper (R)" (Ozu Paper Co. Ltd)] で擦り、擦り前後の濃度低下率が  $10\%$  未満になる温度を定着開始点とする。

【0132】耐オフセット性は、目視でオフセットでのなくなる温度を低温オフセット始点とし、温度を上げ、オフセットのない最高温度を高温オフセット終点とする。

【0133】さらに混色領域は、非オフセット領域にある画像をハンディ光沢計グロスチェック IG-310 (堀場製作所製) を用いてグロス測定し、グロス値  $7$  以上最高値までと定義し領域を決定する。

#### 【0134】2) 透明性について

得られた定着画像の各画像濃度に対する透過率及び疊価（ヘイズ）を測定し、画像濃度  $1, 2$  の数値を用い、透明性を評価した。以下に透過率とヘイズの測定方法を述べる。

【0135】透過率の測定は、島津自記分光光度計 UV 2200 (島津製作所社製) を使用し、OHP フィルム単独の透過率を  $100\%$  とし、

マゼンタトナーの場合 :  $650\text{ nm}$

シアントナーの場合 :  $500\text{ nm}$

イエロートナーの場合 :  $600\text{ nm}$

での最大吸収波長に於ける透過率を測定する。

【0136】ヘイズ測定は、ヘイズメーター NDH-300A (日本発色工業社製) を用いて測定する。

【0137】本発明のトナーが、非磁性のイエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーまたはブラックトナーである場合、本発明の非磁性トナーと磁性キヤリアとを使用する画像形成方法を良好に実施し得る画像形成装置を図4を参照しながら説明する。

【0138】図4に示されるカラー電子写真装置は、装置本体1の右側(図4右側)から装置本体の略中央部にわたって設けられている転写材搬送系Iと、装置本体1の略中央部に、上記転写材搬送系Iを構成している転写ドラム15に近接して設けられている潜像形成部IIと、上記潜像形成部IIと近接して配設されている現像手段(すなわち回転式現像装置)IIIとに大別される。

【0139】上記転写材搬送系Iは、以下の様な構成となっている。上記装置本体1の右壁(図4右側)に開口部が形成されており、該開口部に着脱自在な転写材供給用トレイ2及び3が一部機外に突出して配設されている。該トレイ2及び3の略直上部には給紙用ローラー4及び5が配設され、これら給紙用ローラー4及び5と左方に配された矢印A方向に回転自在な転写ドラム5とを

連係するように、給紙ローラー6及び給紙ガイド7及び8が設けられている。上記転写ドラム15の外周面近傍には回転方向上流側から下流側に向かって当接用ローラー9、グリッパ10、転写材分離用帶電器11、分離爪12が順次配設されている。

【0140】上記転写ドラム15の内周側には転写帶電器13、転写材分離用帶電器14が配設されている。転写ドラム15の転写材が巻き付く部分にはポリフル化ビニリデンの如き、ポリマーで形成されている転写シート(図示せず)が貼り付けられており、転写材は該転写シート上に静電的に密着貼り付けされている。上記転写ドラム15の右側上部には上記分離爪12と近接して搬送ベルト手段16が配設され、該搬送ベルト手段16の転写材搬送方向終端(右側)には定着装置18が配設されている。該定着装置18よりもさらに搬送方向後流には装置本体1の外へと延在し、装置本体1に対して着脱自在な排出用トレイ17が配設されている。

【0141】次に、上記潜像形成部IIの構成を説明する。図4矢印方向に回転自在な潜像担持体である感光ドラム(例えは、OPC感光ドラム)19が、外周面を上記転写ドラム15の外周面と当接して配設されている。上記感光ドラム19の上方でその外周面近傍には、該感光ドラム19の回転方向上流側から下流側に向かって除電用帶電器20、クリーニング手段21及び一次帶電器23が順次配設され、更に上記感光ドラム19の外周面上に静電潜像を形成するためのレーザービームスキャナの如き像露光手段24、及びミラーの如き像露光反射手段25が配設されている。

【0142】上記回転式現像装置IIIの構成は以下の如くである。上記感光ドラム19の外周面と対向する位置に、回転自在な筐体(以下「回転体」という)26が配設され、該回転体26中には四種類の現像装置が周方向の四位置に搭載され、上記感光ドラム19の外周面上に形成された静電潜像を可視化(すなわち現像)するようになっている。上記四種類の現像装置は、それぞれイエロー現像装置27Y、マゼンタ現像装置27M、シャン現像装置27C及びブラック現像装置27BKを有する。

【0143】上述した如き構成の画像形成装置全体のシーケンスについて、フルカラーモードの場合を例として説明する。上述した感光ドラム19が図4矢印方向に回転すると、該感光ドラム19上の感光体は一次帶電器23によって帯電される。図4の装置においては、各部動作速度(以下、プロセススピードとする)は  $100\text{ mm/sec}$  以上(例えは、 $130 \sim 250\text{ mm/sec}$ )である。一次帶電器23による感光ドラム19に対する帯電が行われると、原稿28のイエロー画像信号にて変調されたレーザー光Eにより画像露光が行われ、感光ドラム19上に静電潜像が形成され、回転体26の回転によりあらかじめ現像位置に定置されたイエロー現像装置

27Yによって上記静電潜像の現像が行われ、イエロートナー画像が形成される。

【0144】給紙ガイド7、給紙ローラー6、給紙ガイド8を経由して搬送されてきた転写材は、所定のタイミングにてグリッパ10により保持され、当接用ローラー9と該当接用ローラー9と対向している電極とによって静電的に転写ドラム15に巻き付けられる。転写ドラム15は、感光ドラム19と同期して図4矢印方向に回転しており、イエロートナー現像装置27Yにより形成されたイエロートナー画像は、上記感光ドラム19の外周面と上記転写ドラム15の外周面とが当接している部位にて転写帶電器13によって転写材上に転写される。転写ドラム15はそのまま回転を継続し、次の色(図1においてはマゼンタ)の転写に備える。

【0145】感光ドラム19は、上記除電用帶電器20により除電され、クリーニングブレードによるクリーニング手段21によってクリーニングされた後、再び一次帶電器23によって帶電され、次のマゼンタ画像信号により画像露光が行われ、静電潜像が形成される。上記回転式現像装置は、感光ドラム19上にマゼンタ画像信号による像露光により静電潜像が形成される間に回転して、マゼンタ現像装置27Mを上述した所定の現像位置に配置せしめ、所定のマゼンタトナーにより現像を行う。引き続いで、上述した如きプロセスをそれぞれアン色及びブラック色に対しても実施し、四色のトナー像の転写が終了すると、転写材上に形成された四色顕画像は各帶電器22及び24により除電され、上記グリッパ10による転写材の把持が解除されると共に、該転写材は、分離爪12によって転写ドラム15より分離され、搬送ベルト16で定着装置18に送られ、熱と圧力により定着され一連のフルカラープリントシーケンスが終了し、所要のフルカラープリント画像が転写材の一方の面に形成される。

#### 【0146】

##### 【実施例】

###### ワックス組成物No.1の調製

- ・エステル化合物No.1 65重量部
- ・エステル化合物No.5 15重量部
- ・エステル化合物No.10 20重量部

【0147】上記材料をアトライター分散機(三井三池化工機株式会社)に投入し、さらに直径2mmのジルコニア粒子を1000重量部入れ、90℃に加温しながら回転数200rpmで1時間攪拌し、エステルワックスNo.1を得た。得られたエステルワックスNo.1のGPCクロマトグラムを図2に示す。エステルワックスNo.1は分子量800に極大値を有し、重量平均分子量(Mw)が840であり、融点が58℃であり、SP

値が9.1であり、130℃における溶融粘度が5.0cpsであり、ビッカース硬度が1.7であった。

【0148】アトライター分散機に、さらに表3に示すポリエチレンワックス(Mw2800, 融点125, ビッカース硬度1.1)35重量部を投入し、90℃の温度で回転数200rpmでさらに1時間攪拌し、ワックス組成物No.1を調製した。

【0149】ワックス組成物No.1は、図1に示す如く、分子量800に極大値P<sub>1</sub>を有し、分子量2900に極大値P<sub>2</sub>を有しております、Mwが1400であり、融点が60℃であり、130℃における溶融粘度が5.5cpsであり、ビッカース硬度が1.3であった。

###### 【0150】ワックス組成物No.2の調製

- ・エステル化合物No.3 5重量部
- ・エステル化合物No.11 10重量部
- ・エステル化合物No.12 85重量部

【0151】上記エステル化合物を使用することを除いて、エステルワックスNo.1と同様にして、エステルワックスNo.2を調製し、さらにワックス組成物No.1と同様にしてワックス組成物No.2を調製した。ワックス組成物No.2のデータを表1に示し、エステルワックスNo.2のデータを表2に示す。

###### 【0152】ワックス組成物No.3の調製

- ・エステル化合物No.13 9重量部
- ・エステル化合物No.14 21重量部
- ・エステル化合物No.15 70重量部

【0153】上記エステル化合物を使用することを除いて、エステルワックスNo.1と同様にしてエステルワックスNo.3を調製し、さらにワックス組成物No.1と同様にしてワックス組成物No.3を調製した。ワックス組成物No.3のデータを表1に示し、エステルワックスNo.3のデータを表2に示す。

###### 【0154】ワックス組成物No.4の調製

エステルワックスNo.1の67重量部と、表3に示すスチレン変性グラフトポリエチレンワックス33重量部とを混合することを除いて、ワックス組成物No.1と同様にしてワックス組成物No.4を調製した。ワックス組成物No.4のデータを表1に示す。

###### 【0155】ワックス組成物No.5の調製

【0156】エステルワックスNo.1の60重量部と、表3に示す長鎖アルキルアルコールワックス40重量部とを混合することを除いて、ワックス組成物No.1と同様にしてワックス組成物No.5を調製した。ワックス組成物No.5のデータを表1に示す。

###### 【0156】

###### 【表1】

表1

	エステルワックス の含有量(重量%)	GPCクロマトグラムにおける極大値		Mw	Mn	融点 (°C)	130°Cにおける溶融 粘度(cps)	硬度
		P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>					
ワックス組成物 No.1	74	800	2900	1400	660	60	16.7	1.7
ワックス組成物 No.2	74	790	2900	1400	650	59	16.0	1.5
ワックス組成物 No.3	74	650	2900	1200	610	74	15.9	1.3
ワックス組成物 No.4	67	800	2100	1300	700	62	18.9	3.4
ワックス組成物 No.5	60	640	1800	1300	760	70	6.4	1.4

【0157】

【表2】

表2

	Mw	Mn	融点 (°C)	SP値	130°Cにおける溶融 粘度(cps)	硬度
エステルワックス No.1	840	650	58	9.1	5.0	1.7
エステルワックス No.2	820	750	56	9.4	4.7	1.4
エステルワックス No.3	630	590	73	8.7	3.9	1.1

【0158】

【表3】

表3

	Mw	Mn	融点 (°C)	SP値	130°Cにおける溶融 粘度(cps)	硬度
ポリエチレンワックス	2800	1750	120	8.3	50	1.7
スチレン変性グラフ トボリエチレンワッ クス	2100	1400	105	9.3	47	6.8
長鎖アルキルアル コールワックス	1900	1350	77	8.4	10	1.1

【0159】実施例1

シアントナーを次の如くして調製した。高速攪拌装置T K-ホモミキサーを備えた四つ口フラスコ中にイオン交換水710重量部と0.1モル/リットル-Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>水溶液450重量部を添加し回転数を12000 rpmに調整し、65°Cに加温せしめた。ここに1.0モル/リットル-CaCl<sub>2</sub>水溶液75重量部を徐々に添加

し微小な難水溶性分散安定剤Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>を含む水系分散媒体を調製した。

- ・スチレン単量体 165重量部
- ・n-ブチルアクリレート単量体 35重量部
- ・シアン着色剤(C. I. ピグメントブルー15:3) 14重量部
- ・極性樹脂〔飽和ポリエステル(テレフタール酸-プロ

ビレンオキサイド変性ビスフェノールA、酸価15、ピク分子量6000)】 10重量部

・負荷電性制御剤(ジアルキルサリチル酸金属化合物)  
2重量部

・ワックス組成物No.1 60重量部

【0160】上記混合物をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)10重量部を添加した重合性单量体組成物を水系分散媒体中に投入し、回転数12000rpmを維持しつつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え、内温を65℃のままで回転数250rpmで重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散安定剤を除去せしめた。更に洗浄し乾\*

\*燥を行い重量平均径が6.0μmであり、個数分布における変動係数が22%である電気絶縁性のシアントナーを得た。得られたシアントナーは図3と同様なカプセル構造を有していた。外殻を形成している接着樹脂は重量平均分子量(Mw)が61500であり、数平均分子量(Mn)が15000であった。

#### 【0161】実施例2~4

着色剤をC.I.ピグメントイエロー-17、C.I.ピグメントレッド202、グラフトカーボンブラックに変え、実施例1と同様にして電気絶縁性イエロートナー、電気絶縁性マゼンタトナー及び電気絶縁性ブラックトナーを得た。各色トナーの物性を下記表4に示す。

#### 【0162】

【表4】

表4

		重量平均粒径 (μm)	個数分布 における 変動係数 (%)	接着樹脂100 重量部に対する ワックスの 含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
実施例1	シアント ナー	6.0	22	28	61500	15000	10 <sup>14</sup> 以上
実施例2	イエロー トナー	6.3	27	28	60500	14000	10 <sup>14</sup> 以上
実施例3	マゼンタ トナー	6.2	24	28	62500	14500	10 <sup>14</sup> 以上
実施例4	ブラック トナー	6.1	23	28	63500	14000	10 <sup>14</sup> 以上

#### 【0163】比較例1乃至4

ワックス組成物No.1のかわりに、エステルワックスNo.1のみ60重量部を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にして、シアントナー、イエロートナ

※一、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表5に示す。

#### 【0164】

【表5】

表5

		重量平 均粒径 (μm)	個数分布 における 変動係数 (%)	接着樹脂100 重量部に対する ワックスの 含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
比較例1	シアント ナー	6.3	23	28	61200	14800	10 <sup>14</sup> 以上
比較例2	イエロー トナー	6.2	27	28	60300	13800	10 <sup>14</sup> 以上
比較例3	マゼンタ トナー	6.0	24	28	62100	14000	10 <sup>14</sup> 以上
比較例4	ブラック トナー	6.1	24	28	63100	13600	10 <sup>14</sup> 以上

#### 【0165】比較例5乃至8

ワックス組成物No.1のかわりに、ポリエチレンワックスNo.1のみ60重量部を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にして、シアントナー、イエロート

ナー、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表6に示す。

#### 【0166】

【表6】

50

表6

		重量平均粒径 (μm)	個数分布 における 変動係数 (%)	接着樹脂 100 重量部に対する ワックスの 含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω・cm)
					Mw	Mn	
比較例5	シアント ナー	6.6	37	28	63000	16000	10 <sup>14</sup> 以上
比較例6	イエロー トナー	6.8	38	28	62100	15200	10 <sup>14</sup> 以上
比較例7	マゼンタ トナー	6.7	38	28	60800	13600	10 <sup>14</sup> 以上
比較例8	ブラック トナー	6.4	35	28	61600	14200	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0167】比較例9乃至12

ワックス組成物No. 1のかわりに、式R<sub>3</sub>—COO—(CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>—OOC—R<sub>4</sub>【式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は炭素数19乃至29の直鎖状アルキル基を示し、nは整数を示す】で示されるエステル化合物を主成分とするモンタン系エステルワックスE(ヘキスト社製)を\*20【表7】

\*使用することを除いて実施例1乃至4と同様にして、シアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表7に示す。

## 【0168】

## 【表7】

表7

		重量平 均粒径 (μm)	個数分布 における 変動係数 (%)	接着樹脂 100 重量部に対する ワックスの 含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω・cm)
					Mw	Mn	
比較例9	シアント ナー	6.5	26	28	60500	15000	10 <sup>14</sup> 以上
比較例10	イエロー トナー	6.2	25	28	61000	15500	10 <sup>14</sup> 以上
比較例11	マゼンタ トナー	6.1	22	28	61500	14700	10 <sup>14</sup> 以上
比較例12	ブラック トナー	6.3	28	28	60500	14200	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0169】比較例13乃至16

ワックス組成物No. 1のかわりに、パラフィンワックス(Mw 550)を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にして、シアントナー、イエロートナー、マゼ

ントナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表8に示す。

## 【0170】

## 【表8】

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	結着樹脂100重量部に対するワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
比較例13	シアントナー	6.2	29	28	60500	14000	10 <sup>14</sup> 以上
比較例14	イエロートナー	6.3	26	28	59500	13000	10 <sup>14</sup> 以上
比較例15	マゼンタトナー	6.6	25	28	61500	13500	10 <sup>14</sup> 以上
比較例16	ブラックトナー	6.2	22	28	62000	13100	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0171】比較例17乃至20

ワックス組成物No.1のかわりに、ポリプロピレンワックス(Mw 6000)を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にして、シアントナー、イエロートナ  
\* \*

\*一、マゼンタトナー及びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表9に示す。

## 【0172】

【表9】

表9

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	結着樹脂100重量部に対するワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
比較例17	シアントナー	6.7	36	28	63200	15700	10 <sup>14</sup> 以上
比較例18	イエロートナー	6.8	35	28	62800	15300	10 <sup>14</sup> 以上
比較例19	マゼンタトナー	6.9	37	28	61300	13900	10 <sup>14</sup> 以上
比較例20	ブラックトナー	6.7	37	28	62400	14800	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0173】実験例No.1

実施例1～4で得られたシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びブラックトナーのそれぞれに疎水性酸化チタン微粒子を2wt%外添し流動性に優れた各色トナーを得た。得られた各色トナー6重量部と、平均粒径50μmの樹脂コート磁性フェライトキャリア94重量部とを混合して磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製した。

【0174】二成分系現像剤を中間転写体を介さずに感光ドラムから転写材へ転写する方式のキヤノン製デジタルフルカラー複写機CLC-500に導入し、単色モード及びフルカラーモードでそれぞれ普通級及びOHPフィルム上に未定着画像を形成した。フッ素樹脂表面層を有する直径60mmの上部ローラ及びフッ素樹脂表面層を有する直径60mmの下部ローラを具備している熱ロ

ーラー外部定着機を使用して、普通紙上の未定着画像の定着性を温度80～230℃の範囲で評価した。OHPフィルム上の未定着画像は温度150℃で熱ローラー外部定着機を使用して定着した。

【0175】評価結果を表10乃至12に示す。

## 【0176】比較実験例No.2

比較例1乃至20のトナーを使用することを除いて、実験例No.1と同様にしてトナーの定着性、耐オフセット性、OHPフィルムにおける定着画像の透過率(%)、OHPフィルムにおける定着画像のヘイズ及びフルカラーモードにおける混色温度範囲を評価した。

【0177】評価結果を表10乃至12に示す。

## 【0178】

【表10】

表10

	定着性	耐オフセット性		
	定着開始点 (°C)	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	非オフセット温度範囲 (°C)
実施例1のシアントナー	130	130	220	90
実施例2のイエロートナー	130	130	220	90
実施例3のマゼンタトナー	130	130	220	90
実施例4のブラックトナー	130	130	220	90
比較例1のシアントナー	130	130	210	80
比較例2のイエロートナー	130	130	210	80
比較例3のマゼンタトナー	130	130	210	80
比較例4のブラックトナー	130	130	210	80
比較例5のシアントナー	145	140	220	80
比較例6のイエロートナー	145	140	220	80
比較例7のマゼンタトナー	145	140	220	80
比較例8のブラックトナー	145	140	220	80
比較例9のシアントナー	135	130	200	70
比較例10のイエロートナー	135	130	200	70
比較例11のマゼンタトナー	135	130	200	70
比較例12のブラックトナー	135	130	200	70
比較例13のシアントナー	135	130	210	80
比較例14のイエロートナー	135	130	210	80
比較例15のマゼンタトナー	135	130	210	80
比較例16のブラックトナー	135	130	210	80
比較例17のシアントナー	150	145	225	80
比較例18のイエロートナー	150	145	225	80
比較例19のマゼンタトナー	150	145	225	80
比較例20のブラックトナー	150	145	225	80

【0179】

30 【表11】

表11

	OHPフィルムにおける定着画像の透過率 (%)	OHPフィルムにおける定着画像のヘイズ
実施例1のシアントナー	70	27
実施例2のイエロートナー	66	31
実施例3のマゼンタトナー	68	29
比較例1のシアントナー	67	30
比較例2のイエロートナー	63	34
比較例3のマゼンタトナー	65	32
比較例5のシアントナー	18	74
比較例6のイエロートナー	14	78
比較例7のマゼンタトナー	17	76
比較例9のシアントナー	32	68
比較例10のイエロートナー	28	71
比較例11のマゼンタトナー	31	70
比較例13のシアントナー	30	66
比較例14のイエロートナー	26	70
比較例15のマゼンタトナー	28	68
比較例17のシアントナー	17	73
比較例18のイエロートナー	13	77
比較例20のマゼンタトナー	15	75

【0180】

【表12】

表12

	フルカラーモードにおける混色性		
	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	混色温度範囲
実施例1のシアントナー 実施例2のイエロートナー 実施例3のマゼンタトナー 実施例4のブラックトナー	130	220	140~200
比較例1のシアントナー 比較例2のイエロートナー 比較例3のマゼンタトナー 比較例4のブラックトナー	130	210	140~190
比較例5乃至8の各色トナー	140	220	150~200
比較例9乃至12の各色トナー	130	200	140~175
比較例13乃至16の各色トナー	130	210	140~190
比較例17乃至20の各色トナー	145	225	155~205

## 【0181】実施例5乃至8

ワックス組成物No. 1のかわりにワックス組成物N

\*びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表13に示す。

o. 2を使用することを除いて実施例1乃至4と同様に

## 【0182】

してシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及\*

## 【表13】

表13

		重量平均粒径 (μm)	個数分布 における 変動係数 (%)	結着樹脂100 重量部に対する ワックスの 含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω · cm)
					Mw	Mn	
実施例5	シアント ナー	6.0	23	28	61000	14800	$10^{14}$ 以上
実施例6	イエロー トナー	6.3	28	28	60100	13700	$10^{14}$ 以上
実施例7	マゼンタ トナー	6.2	25	28	61900	14100	$10^{14}$ 以上
実施例8	ブラック トナー	6.1	22	28	63500	13600	$10^{14}$ 以上

## 【0183】実施例9乃至12

ワックス組成物No. 1のかわりにワックス組成物N

\*びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表14に示す。

o. 3を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にしてシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及

## 【0184】

## 【表14】

表14

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	結合樹脂100重量部に対するワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
実施例9	シアントナー	6.1	20	28	61000	14500	10 <sup>14</sup> 以上
実施例10	イエロートナー	6.1	24	28	60000	13500	10 <sup>14</sup> 以上
実施例11	マゼンタトナー	6.1	22	28	62000	14000	10 <sup>14</sup> 以上
実施例12	ブラックトナー	6.0	21	28	63000	13800	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0185】実施例13乃至16

ワックス組成物No.1のかわりにワックス組成物No.4を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にしてシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及\*

\*びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表15に示す。

## 【0186】

【表15】

表15

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	結合樹脂100重量部に対するワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
実施例13	シアントナー	6.2	24	28	61300	14900	10 <sup>14</sup> 以上
実施例14	イエロートナー	6.4	28	28	60200	13800	10 <sup>14</sup> 以上
実施例15	マゼンタトナー	6.3	25	28	62100	14100	10 <sup>14</sup> 以上
実施例16	ブラックトナー	6.2	25	28	63400	13700	10 <sup>14</sup> 以上

## 【0187】実施例17乃至20

ワックス組成物No.1のかわりにワックス組成物No.5を使用することを除いて実施例1乃至4と同様にしてシアントナー、イエロートナー、マゼンタトナー及

\*びブラックトナーを調製した。得られたトナーの物性を表16に示す。

## 【0188】

【表16】

表16

		重量平均粒径 (μm)	個数分布における変動係数 (%)	結合樹脂100重量部に対するワックスの含有量 (重量部)	外殻樹脂		体積抵抗率 (Ω·cm)
					Mw	Mn	
実施例17	シアントナー	6.3	22	28	61600	15200	10 <sup>14</sup> 以上
実施例18	イエロートナー	6.5	28	28	60700	14300	10 <sup>14</sup> 以上
実施例19	マゼンタトナー	6.4	25	28	62800	15000	10 <sup>14</sup> 以上
実施例20	ブラックトナー	6.3	24	28	63900	14200	10 <sup>14</sup> 以上

51

## 【0189】実験例No.2乃至5

実施例5乃至8のトナー（実験例No.2）、実施例9乃至12のトナー（実験例No.3）、実施例13乃至16のトナー（実験例No.4）及び実施例17乃至20のトナー（実験例No.5）を使用することを除い \*

52  
\*で、実験例1と同様にして磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を調製し、実験No.1と同様にして評価した。評価結果を表17乃至19に示す。

## 【0190】

【表17】

表17

	定着性	耐オフセット性		
		定着開始点 (°C)	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)
実施例5のシアントナー	130	125	220	95
実施例6のイエロートナー	130	125	220	95
実施例7のマゼンタトナー	130	125	220	95
実施例8のブラックトナー	130	125	220	95
実施例9のシアントナー	130	130	220	90
実施例10のイエロートナー	130	130	220	90
実施例11のマゼンタトナー	130	130	220	90
実施例12のブラックトナー	130	130	220	90
実施例13のシアントナー	130	130	220	90
実施例14のイエロートナー	130	130	220	90
実施例15のマゼンタトナー	130	130	220	90
実施例16のブラックトナー	130	130	220	90
実施例17のシアントナー	130	130	225	95
実施例18のイエロートナー	130	130	225	95
実施例19のマゼンタトナー	130	130	225	95
実施例20のブラックトナー	130	130	225	95

## 【0191】

【表18】

表18

	OHPフィルムにおける定着画像の透過率(%)	OHPフィルムにおける定着画像のヘイズ
実施例5のシアントナー	69	28
実施例6のイエロートナー	65	31
実施例7のマゼンタトナー	68	28
実施例9のシアントナー	72	27
実施例10のイエロートナー	68	31
実施例11のマゼンタトナー	70	28
実施例13のシアントナー	67	29
実施例14のイエロートナー	63	34
実施例15のマゼンタトナー	76	32
実施例17のシアントナー	70	26
実施例18のイエロートナー	66	30
実施例19のマゼンタトナー	68	28

## 【0192】

【表19】

表19

	フルカラー モードにおける混色性		
	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	混色温度範囲
実験No. 2 〔実施例5のシアントナー 実施例6のイエロートナー 実施例7のマゼンタトナー 実施例8のブラックトナー〕	125	220	140~200
実験No. 3 〔実施例9のシアントナー 実施例10のイエロートナー 実施例11のマゼンタトナー 実施例12のブラックトナー〕	130	220	140~200
実験No. 4 〔実施例13のシアントナー 実施例14のイエロートナー 実施例15のマゼンタトナー 実施例16のブラックトナー〕	130	220	140~200
実験No. 5 〔実施例17のシアントナー 実施例18のイエロートナー 実施例19のマゼンタトナー 実施例20のブラックトナー〕	130	225	140~205

## 【0193】実施例21

・スチレン- $\beta$ -ブチラクリレート-ジビニルベンゼン共重合体 100重合部  
(共重合重量比=80:15:5、重量平均分子量=約50000)

・シランカップリング剤処理磁性酸化鉄 80重量部  
(平均粒径=0.25 μm、10Kエルステッド下で  
飽和磁化=65emu/g  
残留磁化=10emu/g  
保磁力=120エルステッド)

・ジ- $\beta$ -ブチルサリチル酸金属化合物 2重量部  
・ワックス組成物No. 1 10重量部  
【0194】上記材料を予備混合した後、130°Cに設定した2軸混練押し出し機によって溶融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、さらに風力分級機を用いて分級し、重量平均粒径7.5 μm、個数分布における変動係数29%の負帯電性絶縁性磁性トナーを得た。この磁性トナー100重量部と、疎水性シリカ微粉末0.7重量部とを混合(外添)してトナー粒子表面に疎水性シリカ微粉末を有する磁性トナーを得た。

【0195】この磁性トナーを用いて、電子写真複写機NP-8582(キヤノン社製)を用いて、普通紙上に未定着画像を形成し、定着性及び耐オフセット性を評価した。

【0196】さらに、この磁性トナーを用いて、電子写

真複写機NP-8582に導入して、定着画像を得、ベタ黒部分の画像濃度をマクベス濃度計で測定した。

【0197】結果を表20に示す。

## 【0198】比較例21

ワックス組成物No. 1のかわりにエステルワックスNo. 1のみ10重量部を使用することを除いて、実施例30 21と同様にして磁性トナーを調製し、実施例21と同様にして評価した。結果を表20に示す。

## 【0199】比較例22

ワックス組成物No. 1のかわりに表3に示すポリエチレンワックスのみ10重量部を使用することを除いて、実施例21と同様にして磁性トナーを調製し、実施例21と同様にして評価した。結果を表20に示す。

## 【0200】比較例23

ワックス組成物No. 1のかわりにポリプロピレンワックス(Mw 6000)10重量部を使用することを除いて、実施例21と同様にして磁性トナーを調製し、実施例21と同様にして評価した。結果を表20に示す。

## 【0201】比較例24

ワックス組成物No. 1のかわりにパラフィンワックス(Mw 550)10重量部を使用することを除いて、実施例21と同様にして磁性トナーを調製し、実施例21と同様にして評価した。結果を表20に示す。

## 【0202】

## 【表20】

表20

	定着性	耐オフセット性			画像濃度
		定着開始点 (°C)	低温始点 (°C)	高温終点 (°C)	
実施例21	150	140	215	75	1.53
比較例21	150	140	205	65	1.49
比較例22	160	150	215	65	1.45
比較例23	165	155	215	60	1.48
比較例24	150	145	210	65	1.44

## 【0203】

【発明の効果】本発明のトナーは、GPCの分子量分布において特定な二領域に極大値をそれぞれ有するワックス組成物を含有し、該ワックス組成物が特定なエステルワックスを含有しているので、定着性及び耐オフセット性に優れ、更にOHPフィルムにおける定着画像の透明性に優れているものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ワックス組成物No.1のGPCクロマトグラムを示す図である。

【図2】エステルワックスNo.1のGPCクロマトグラムを示す図である。

ラムを示す図である。

【図3】トナー粒子の断面を模式的に示した図である。

【図4】本発明の非磁性トナーと磁性キャリアとを有する磁気ブラシ現像用二成分系現像剤を適用し得るフルカラー画像形成装置の概略的説明図である。

## 【符号の説明】

1 画像形成装置本件

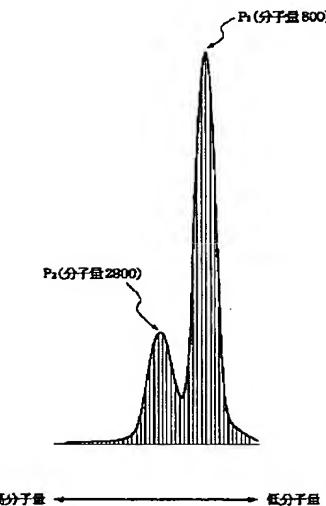
20 15 転写ドラム

19 感光ドラム

III 回転現像装置

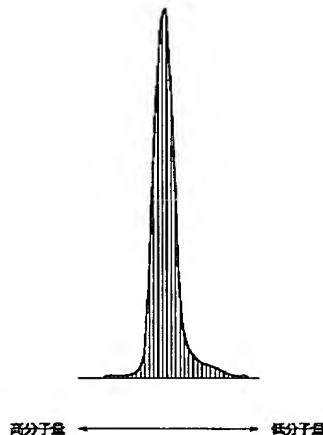
【図1】

ワックス組成物No.1のGPCクロマトグラム



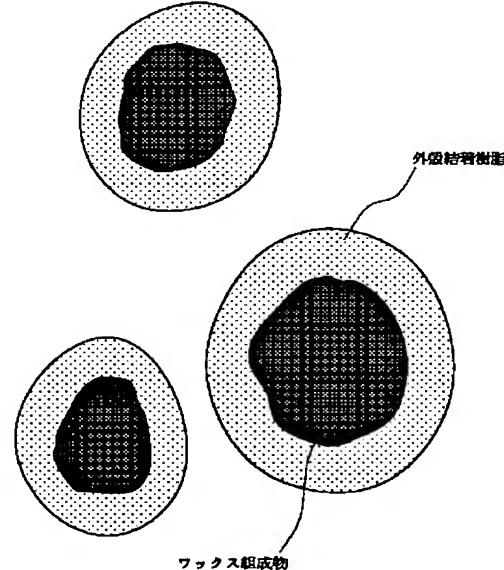
【図2】

エステルワックスNo.1のGPCクロマトグラム

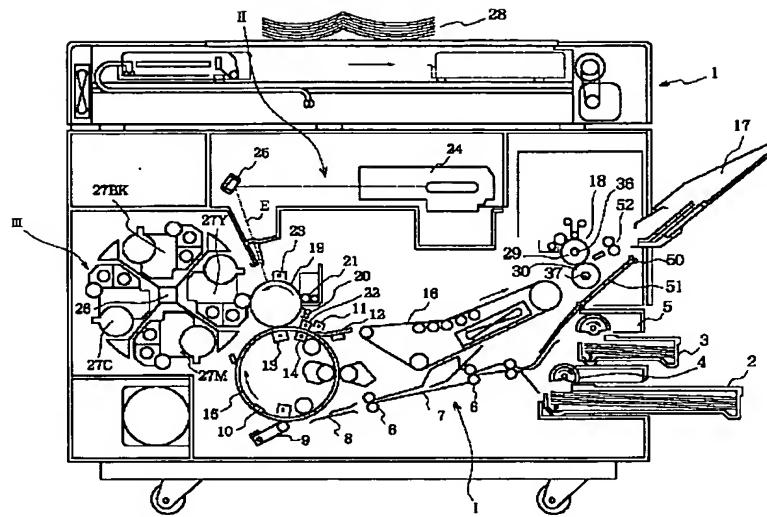


【図3】

トナー粒子の断面



【図4】



フロントページの続き

(72) 発明者 石山 孝雄  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**